

УДК 535.33

Фурер В.Л. – доктор химических наук, профессор

E-mail: furer@kgasu.ru

Пантелеева Т.А. – кандидат физико-математических наук, доцент

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Структура фосфор-виологенных молекулярных звезд

Аннотация

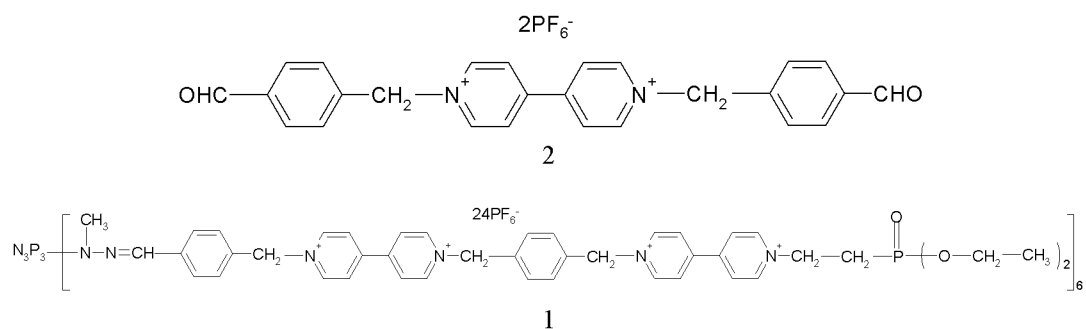
Оптимизация структуры и анализ нормальных колебаний выполнены для фосфор-виологенных молекулярных звезд G_2 , построенных из циклотрифосфазенового ядра с 12 виологенными звеньями и 6 концевыми фосфонатными группами. Структурная оптимизация выполнена для G_2 квантово-химическим методом функционала плотности (ФП). Рассчитанные геометрические параметры и гармонические частоты колебаний предсказаны в хорошем согласии с экспериментальными данными. Обнаружено, что G_2 имеет структуру, подобную «таймеру яиц» с плоскими фрагментами $O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-$ и слегка неплоским циклотрифосфазеновым ядром. Изученные образцы могут быть использованы для создания электрохромных покрытий оконных стекол.

Ключевые слова: виологены, функционал плотности, рентгеновские лучи.

Виологены (4,4-бипиридиinium ионы) – это хорошо известные электроактивные соединения [1]. Изучено образование комплексов типа гость-хозяин и электрохимические свойства дендримеров, содержащих виологенные звенья [2]. Недавно были синтезированы молекулярные звезды, содержащие фосфорные и виологенные звенья [3]. Ранее нами изучена структура модельного соединения виологена 1,1-(4-формилбензил)-4,4'-бипиридиiniumа (ФБП), которое представляет собой звено соответствующих фосфор-виологенных дендримеров и молекулярных звезд [4].

В данной работе квантово-химические расчеты используются для характеристики фосфор-виологенных молекулярных звезд второго поколения G_2 , состоящих из циклотрифосфазенового ядра, 12 виологенных звеньев и 6 фосфонатных концевых групп. Наша цель состояла в том, чтобы скомбинировать экспериментальные результаты с квантово-химическими расчетами методом функционала плотности (ФП) для определения структуры молекулы G_2 . Мы получили структурные параметры молекулы G_2 и сопоставили их с экспериментальными значениями.

Структура модельного соединения ФБП (рис. 1) определена нами ранее [4]. Молекула G_2 содержит циклотрифосфазеновое ядро $(NP)_3$, 6 гидразидо звеньев $-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-$, 12 виологенных звеньев $N^+C_5H_4-H_4C_5N^+$, 6 фосфонатных концевых групп – $(CH_2)_2-P(O)(OC_2H_5)_2$ и 24 контранионов PF_6^- (рис. 1).

Рис. 1. Структура молекул G_2 (1) и ФБП (2)

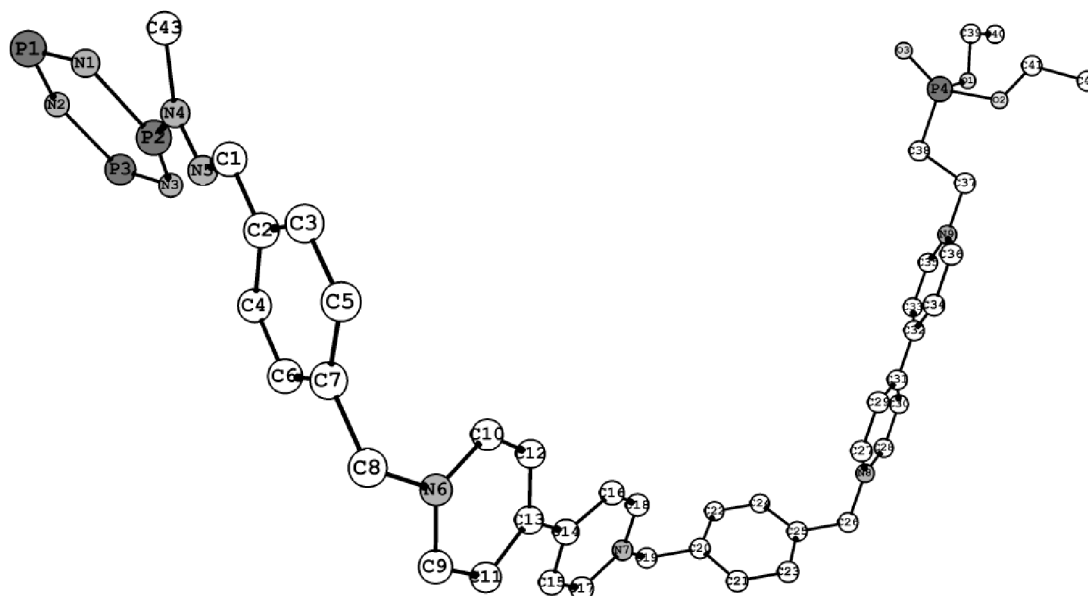


Рис. 2. Оптимальная геометрия и нумерация атомов для G_2 (показана только одна ветвь)

Расчет геометрии молекулы G_2 выполнен с использованием градиентно-коррелированной теории с обменно-коррелированным функционалом плотности РВЕ [5]. Использован трехэкспоненциальный базис с двумя поляризационными функциями (TZ2P) [5].

Молекулярная звезда G_2 аморфна и не имеет дальнего порядка в конденсированной фазе. Поэтому ее молекулярную структуру невозможно определить методом дифракции рентгеновских лучей. Но мы можем использовать геометрические параметры родственных молекул в кристаллическом состоянии, определенные методом дифракции рентгеновских лучей [7]. Несмотря на то, что сравнение между структурами в газовой и кристаллической фазах не является очень строгим, наблюдается разумное согласие между теоретическим расчетом G_2 и экспериментальными данными по дифракции рентгеновских лучей родственных виологенных молекул (табл., рис. 2, 3). Полная оптимизация дает конформер молекулы G_2 со слегка неплоским циклотри-фосфазеновым кольцом. Рассчитанные двугранные углы циклотрифос-фазенового кольца меньше 30° . Рассчитанные длины связей и валентные углы соответствуют экспериментальным величинам (табл.).

Каждая из шести ветвей, присоединенных к циклотрифосфазеновому ядру, включает два виологенных звена. Как следует из наших расчетов, эквивалентные связи в различных виологенных звеньях имеют примерно одинаковую длину и соответствуют экспериментальным данным рентгеноструктурного анализа для молекулы ФБП.

Например, теоретические величины длин связей (в Å) для C(4)–C(7) и C(29)–C(32) равны 1,455 и 1,464 в согласии с экспериментальной величиной 1,484 для ФБП. Оптимальные величины для C(12)–N(6) и C(26)–N(8) связей равны 1,504 and 1,500 в соответствии с экспериментом 1,495. Рассчитанные длины связей P(1)–N(1) (1,622), N(4)–N(5) (1,323), C(1)–N(5) (1,311) в молекуле G_2 согласуются с экспериментальными величинами 1,574, 1,402, 1,270.

Рассчитанные валентные углы (в градусах) C(18)–C(12)–N(6) и C(23)–C(26)–N(8) равны 115,1 и 115,2 в согласии с экспериментом 111,7. Теоретические валентные углы P(2)–N(3)–P(3) (118,9), N(4)–N(5)–C(1) (120,6), N(5)–C(1)–C(15) (120,2), P(2)–N(4)–C(43) (120,6) также находятся в близком согласии с экспериментальными величинами 122,4, 119,2, 119,5, 125,6.

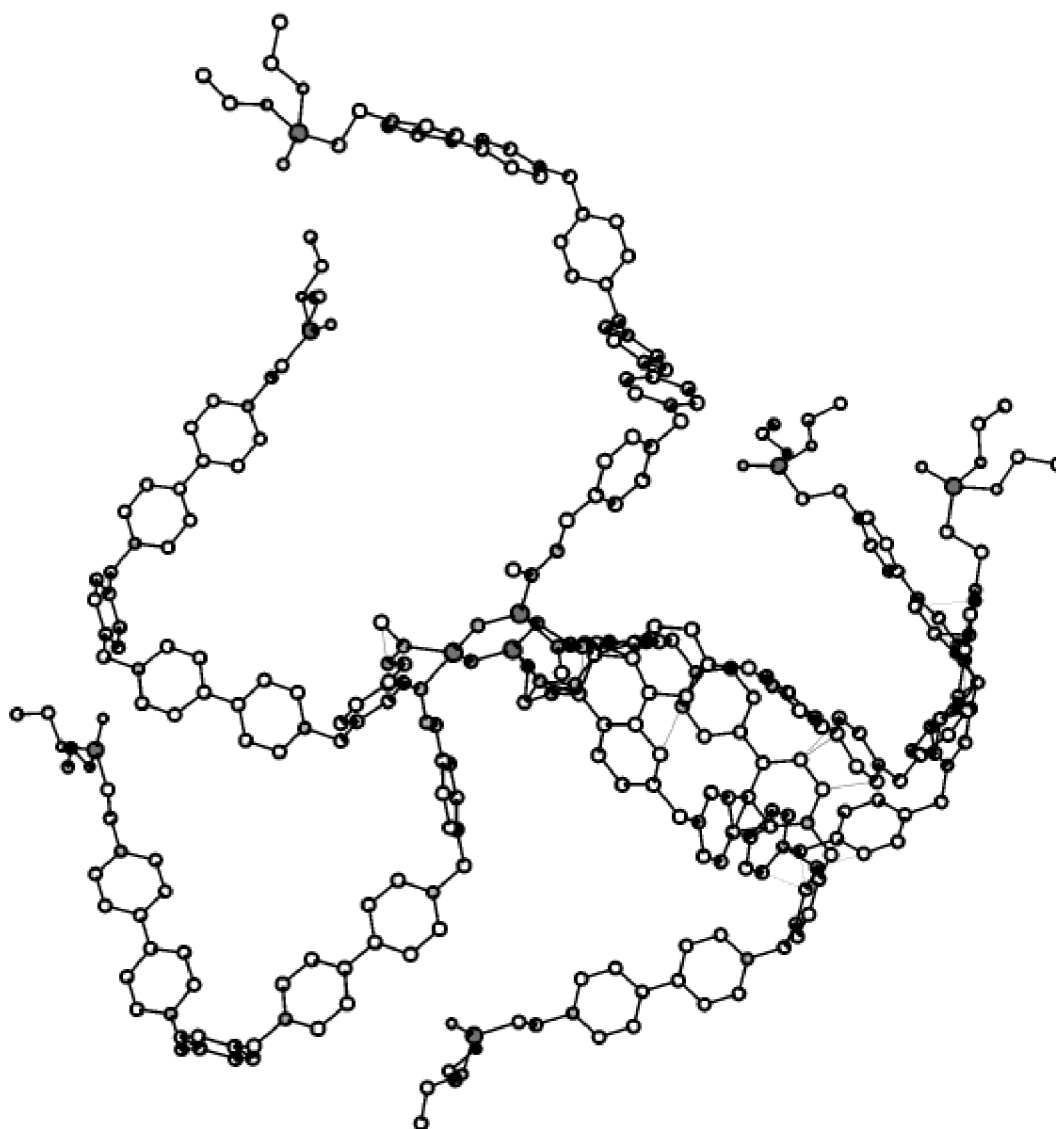


Рис. 3. Оптимальная геометрия молекулы G_2 (атомы водорода опущены)

Двугранные углы (в градусах) $C(3)-C(4)-C(7)-C(8)$ и $C(30)-C(29)-C(32)-C(33)$ равны 20,0 и 24,5 и соизмеримы с экспериментом 25,0. Двугранные углы $C(18)-C(12)-N(6)-C(6)$ и $C(23)-C(26)-N(8)-C(27)$ равны 40,7 и 47,4 в согласии с экспериментом 53,7. Двугранные углы $C(17)-C(18)-C(12)-N(6)$ и $C(24)-C(23)-C(26)-N(8)$ равны 64,5 и 67,7 в соответствии с экспериментом 62,1.

Методом рентгеноструктурного анализа показано, что $O-C_6H_4-CH=N-N(CH_3)-$ связи плоские, включая группу $N(CH_3)$. Двугранный угол $N(3)-P(2)-N(4)-N(5)$ определяет ориентацию ветви относительно циклотрифосфазенового ядра. Из сканирования потенциальной энергии относительно внутренних вращений вокруг $P(2)-N(4)$ связи предсказано, что молекула G_2 существует преимущественно в одной стабильной конформации с двугранным углом $152,4^\circ$. Фосфонатные группы присоединены к виологенным звеньям метиленовой цепочкой, скелет которой ортогонален плоскости соседнего пиридинового кольца. Двугранный угол $C(34)-N(9)-C(37)-C(38)$ равен $88,5^\circ$. Ориентация фосфонатных групп относительно метиленовой цепи достаточно симметрична. Двугранный угол $C(37)-C(38)-P(4)-O(3)$, равный $179,7^\circ$, соответствует минимуму кривой потенциальной энергии. Форма молекул G_2 может быть охарактеризована отношениями I_1/I_3 и I_2/I_3 главных значений тензора момента инерции.

Таблица

Экспериментальные и рассчитанные длины связей (Å) и валентные углы (°) молекулы G₂

	Эксп.	Расч.		Эксп.	Расч.
Длины связей					
P(1)–N(1)	1,574	1,622	C(12)–C(18)	1,506	1,506
P(1)–N(2)	1,581	1,657	C(19)–N(7)	1,495	1,498
P(2)–N(2)	1,572	1,621	C(19)–C(20)	1,515	1,514
P(2)–N(3)	1,573	1,596	C(23)–C(26)	1,515	1,514
P(2)–N(4)	1,624	1,800	C(26)–N(8)	1,495	1,500
P(3)–N(1)	1,574	1,628	C(29)–C(32)	1,484	1,464
P(3)–N(3)	1,575	1,637	C(37)–N(9)	1,495	1,498
N(4)–N(5)	1,402	1,323	C(37)–C(38)	1,495	1,528
C(1)–N(5)	1,270	1,311	C(38)–P(4)	1,798	1,850
C(1)–C(15)	1,464	1,449	C(40)–O(1)	1,411	1,476
C(2)–N(6)	1,340	1,366	C(40)–C(42)	1,480	1,514
C(4)–C(7)	1,484	1,455	C(43)–N(4)	1,439	1,467
C(6)–N(6)	1,371	1,365	P(4)–O(1)	1,566	1,624
C(12)–N(6)	1,495	1,504	P(4)–O(3)	1,463	1,490
Валентные углы					
P(1)–N(1)–P(3)	121,3	125,0	C(20)–C(19)–N(7)	111,7	115,4
P(1)–N(2)–P(2)	122,1	119,7	C(23)–C(26)–N(8)	111,7	115,2
P(2)–N(3)–P(3)	122,4	118,9	C(38)–C(37)–N(9)	-	111,3
P(2)–N(4)–N(5)	112,7	115,9	C(37)–C(38)–P(4)	113,9	111,6
P(2)–N(4)–C(43)	125,6	120,6	C(38)–P(4)–O(1)	106,9	98,1
N(4)–N(5)–C(1)	119,2	120,6	C(38)–P(4)–O(3)	113,2	115,2
N(5)–C(1)–C(15)	119,5	120,2	C(40)–O(1)–P(4)	125,1	119,4
C(18)–C(12)–N(6)	111,7	115,1	C(42)–C(40)–O(1)	110,6	108,3
Двугранные углы					
P(1)–N(1)–P(3)–N(3)	4,3	6,3	C(18)–C(12)–N(6)–C(6)	53,7	40,7
P(1)–N(2)–P(2)–N(3)	9,9	1,4	C(23)–C(26)–N(8)–C(27)	53,7	47,4
P(2)–N(4)–N(5)–C(1)	178,1	177,2	C(24)–C(23)–C(26)–N(8)	62,1	67,7
N(4)–N(5)–C(1)–C(15)	178,6	178,1	C(30)–C(29)–C(32)–C(33)	25,0	24,5
N(5)–C(1)–C(15)–C(14)	167,7	176,3	C(34)–N(9)–C(37)–C(38)	-	88,5
C(3)–C(4)–C(7)–C(8)	25,0	20,0	C(37)–C(38)–P(4)–O(1)	69,3	54,7
C(9)–N(9)–C(19)–C(20)	72,4	18,0	C(37)–C(38)–P(4)–O(3)	164,6	179,7
C(17)–C(18)–C(12)–N(6)	62,1	64,5	C(38)–P(4)–O(3)–C(40)	135,8	164,1

Отличие этих величин от 1 характеризует отклонение формы молекулы от сферы. Для изученной молекулы рассчитанные величины отношений I_1/I_3 и I_2/I_3 главных значений тензора момента инерции равны 0,23 и 0,99. Итак, изученные фосфор-виологенные молекулярные звезды второго поколения имеют асимметричную форму.

Для того чтобы оценить взаимодействия между виологенами и различными активными веществами, такими как лекарства, пестициды, парфюмерные вещества, мы рассчитали пространственное распределение электронной плотности для ядра и концевых групп.

Из наших расчетов следует, что изученная молекула G₂ включает полярные C–N связи с зарядами на атомах Хиршфильда (в атомных единицах) на атомах N(1) -0,32, N(2) -0,31, N(3) -0,32 и P(1) 0,39, P(2) 0,39, P(3) 0,39. Атомы азота N(4), N(5), N(6) имеют очень маленькие заряды 0,07, -0,06 и 0,02. Атомы P(4), O(1), O(3) концевой фосфонатной группы имеют следующие величины зарядов 0,41, -0,16 и 0,32. Итак, фосфор-виологенная молекулярная звезда имеет гидрофобный интерьер, окруженный фосфонатными концевыми группами.

Таким образом, изучена микроструктура молекулярной звезды второго поколения, включающей фосфорные связи и виологенные звенья с концевыми фосфонатными группами. Используемый метод ФП позволяет рассчитать структуру и воспроизвести экспериментальные данные для фосфор-виологенных молекулярных звезд.

Список библиографических ссылок

1. Sliwa W., Bachowska B., Girek T., Viologens as component of supra-molecular structures. *Curr. Org. Chem.*, 2007, V. 11. – P. 497-513.
2. Marchioni F., Venturi M., Credi A., Balzani V., Belohradsky M., Elizarov A.M., Tseng H.R., Stoddart J.F., Polyvalent scaffolds. Counting the number of seats available for eosin guest molecules in viologen-based host dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, V 126, № 2. – P. 568-573.
3. Katir N., Majoral J.P., Kadib A.E., Caminade A.M., Bousmina M., Molecular and macromolecular engineering with viologens as building blocks: rational design of phosphorus-viologen dendritic structures. *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, V 604, № 2. – P. 269-273.
4. Фурер В.Л., Пантелеева Т.А. Геометрическая структура 1-(4-формилбензил)-4,4'-бипиридиния // Известия КГАСУ, 2013, № 1 (23). – С. 208-213.
5. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*, 1996, № 18. – P. 3865-3868.
6. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A., PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2005, № 3. – P. 820-826.
7. Marsh W.C., Trotter J. Crystal and molecular structure of hexaphenoxycyclotriphosphazene, $[\text{NP}(\text{OPh})_2]_3$ // *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.*, 1971. – P. 169-173.

Furer V.L. – doctor of chemical sciences, professor

E-mail: furer@kgasu.ru

Panteleeva T.A. – candidate of physical-mathematical sciences, associate professor

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Structure of phosphorus-viologen molecular asterisk

Resume

The structure of the second generation phosphorus-viologen «molecular asterisk» G_2 build from cyclotriphosphazene core with 12 viologen units and 6 terminal phosphonate groups have been studied. The experimental X-ray data of 1,1-bis-(4-formylbenzyl)-4,4'-bipyridinium bis(hexafluorophosphate) (BFBP), which represent the units of molecular asterisk was used in molecular modeling studies. The optimization of isolated BFBP molecules without counter ions PF_6^- does not lead to significant changes of dihedral angles, thus the molecular conformation does not depend on interactions with the counter ions. The structural optimization and normal mode analysis were performed for G_2 on the basis of the density functional theory (DFT). The calculated geometrical parameters and harmonic vibrational frequencies are predicted in a good agreement with the experimental data. It was found that G_2 has a kind of «egg timer» structure with planar $\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{N}(\text{CH}_3)-$ fragments and slightly non-planar cyclotriphosphazene core. The studied samples may be used for construction of electrochromic covers of window glasses.

Keywords: viologen, density functional theory, X-rays.

Reference list

1. Sliwa W., Bachowska B., Girek T., Viologens as component of supra-molecular structures. *Curr. Org. Chem.*, 2007, V. 11. – P. 497-513.
2. Marchioni F., Venturi M., Credi A., Balzani V., Belohradsky M., Elizarov A.M., Tseng H.R., Stoddart J.F., Polyvalent scaffolds. Counting the number of seats available for eosin

- guest molecules in viologen-based host dendrimers. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, V 126, № 2. – P. 568-573.
3. Katir N., Majoral J.P., Kadib A.E., Caminade A.M., Bousmina M., Molecular and macromolecular engineering with viologens as building blocks: rational design of phosphorus- viologen dendritic structures. *Eur. J. Org. Chem.*, 2012, V 604, № 2. – P. 269-273.
 4. Furer V.L., Panteleeva T.A. Geometric structure of 1-(4-formylbenzyl)-4,4'-bipyridinium // *News of the KSUAE*, 2013, V. 23, № 1. – P. 208-213.
 5. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Physical Review Letters*, 1996, № 18. – P. 3865-3868.
 6. Laikov D.N., Ustynyuk Yu.A., PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2005, № 3. – P. 820-826.
 7. Marsh W.C., Trotter J. Crystal and molecular structure of hexaphenoxycyclo-triphosphazene, $[NP(OPh)_2]_3$ // *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.*, 1971. – P. 169-173.